

28. 5. 2004

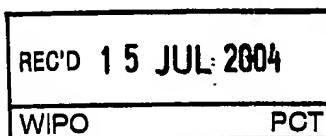
日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 9 月 2 6 日
Date of Application:

出 願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 3 3 5 4 4 9
Application Number:
[ST. 10/C] : [J P 2 0 0 3 - 3 3 5 4 4 9]



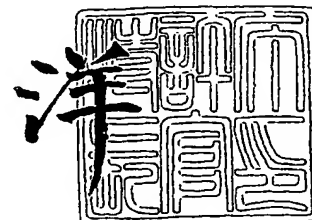
出 願 人 富士写真フイルム株式会社
Applicant(s):

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 4 年 7 月 2 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川



【書類名】 特許願
【整理番号】 P046211
【提出日】 平成15年 9月26日
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 B41M 5/40
【発明者】
 【住所又は居所】 静岡県富士宮市大中里 2 0 0 番地 富士写真フイルム株式会社内
 【氏名】 吉成 伸一
【特許出願人】
 【識別番号】 000005201
 【氏名又は名称】 富士写真フイルム株式会社
【代理人】
 【識別番号】 100105647
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 小栗 昌平
 【電話番号】 03-5561-3990
【選任した代理人】
 【識別番号】 100105474
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 本多 弘徳
 【電話番号】 03-5561-3990
【選任した代理人】
 【識別番号】 100108589
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 市川 利光
 【電話番号】 03-5561-3990
【選任した代理人】
 【識別番号】 100115107
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 高松 猛
 【電話番号】 03-5561-3990
【選任した代理人】
 【識別番号】 100090343
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 栗宇 百合子
 【電話番号】 03-5561-3990
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 092740
 【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 図面 1
 【物件名】 要約書 1
 【包括委任状番号】 0003489

【書類名】 特許請求の範囲**【請求項 1】**

支持体上に少なくとも光熱変換層と画像形成層を有する熱転写記録材料であり、画像記録後の画像形成層の色相がブラックバックング上で測定した時に、 L^* が70以上であり、 a^* が-3.0以上0以下であり、 b^* が-8.0以上-1.0以下であることを特徴とする熱転写記録材料。

【請求項 2】

b^* が-6.0以上-3.0以下であることを特徴とする請求項1に記載の熱転写記録材料。

【請求項 3】

前記画像形成層の隠蔽率が55%以上であることを特徴とする請求項1または2に記載の熱転写記録材料。

【請求項 4】

前記画像形成層の膜厚が $0.5\mu\text{m}$ 以上 $1.8\mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする請求項1から3のいずれかに記載の熱転写記録材料。

【請求項 5】

記録に用いるレーザー光の吸収波長における光熱変換層の吸光度 A と光熱変換層の厚み X (μm) の比 A/X が2.5以上3.2以下であり、 A が1.0以上2.0以下であることを特徴とする請求項1から4のいずれかに記載の熱転写記録材料。

【請求項 6】

前記画像形成層中に質量平均粒子径が $0.15\sim 0.32\mu\text{m}$ の酸化チタンを含有する請求項1から5のいずれかに記載の熱転写記録材料。

【請求項 7】

画像形成層中に蛍光増白剤を含有する請求項1から6のいずれかに記載の熱転写記録材料。

【書類名】 明細書

【発明の名称】 熱転写記録材料

【技術分野】

【0001】

本発明は、レーザー光を用いて高解像度のフルカラー画像を形成する熱転写記録材料に関する。特に、本発明はデジタル画像信号からレーザー記録により、印刷分野におけるカラープルーフ（DDCP：ダイレクト・デジタル・カラープルーフ）、あるいはマスク画像を作製するのに有用な熱転写記録材料に関する。

【背景技術】

【0002】

グラフィックアート分野では、一般に、本印刷（実際の印刷作業）の前に色分解工程での誤りや色補正の必要性等をチェックするために、色分解フィルムからカラープルーフを作製している。カラープルーフには、中間調画像の高再現性を可能とする高解像力の実現や、高い工程安定性等の性能が望まれている。また、実際の印刷物に近似したカラープルーフを得るために、カラープルーフに使用される材料としては、実際の印刷物に使用される基材や色材としての顔料を用いることが好ましい。また、カラープルーフの作製方法としては、現像液を用いない乾式の方法の要望が高い。

【0003】

乾式のカラープルーフ作製法として、印刷前工程（プリプレス分野）における電子化システムの普及に伴い、デジタル信号から直接カラープルーフを作製する記録システムが開発されている。このような電子化システムは、特に高画質のカラープルーフを作製するのが目的であり、一般的には、150線/インチ以上の網点画像を再現する。デジタル信号から高画質のプルーフを記録するためには、デジタル信号により変調可能で、かつ記録光を細く絞り込むことが可能なレーザー光を記録ヘッドとして用いる。このため、レーザー光に対して高い記録感度を示し、かつ、高精細な網点を再現可能にする高解像力を示す記録材料の開発が必要となる。

【0004】

レーザー光を利用した転写画像形成方法に用いられる記録材料としては、支持体上に、レーザー光を吸収して熱を発生する光熱変換層、及び顔料が熱溶融性のワックス、バインダー等の成分中に分散された画像形成層をこの順に有する熱溶融転写シート（特許文献1）や、支持体上に、光熱変換物質を含む光熱変換層、非常に薄層（0.03～0.3μm）の熱剥離層、色材を含む画像形成層がこの順に設けられたアブレーション方式の熱転写シートが開示されている（特許文献2）。

【0005】

これらの画像形成方法は、受像シート材料として受像層（接着層）を付設した被転写体を用いることができること、色の異なる画像を次々と受像シート上に転写することによって多色画像が容易に得られること等の利点を有し、さらにはA2、B2等の大サイズのカラープルーフ（DDCP：ダイレクト・デジタル・カラープルーフ）を作製するのに有用である。

【0006】

従来、カラープルーフ材料は主に紙支持体を使用する雑誌、カタログなどの商業印刷分野に主に用いられてきたが、近年はパッケージ印刷分野での需要が大きくなり、それにともない、透明支持体、金属光沢支持体へ多色画像形成するのに必要な、白色画像記録用の熱転写式カラープルーフ用記録材料が要望されるようになってきた。

【0007】

【特許文献1】 特開平5-58045号公報

【特許文献2】 特開平6-219052号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

本発明は前記の要望を満たすため、1) 好ましい白色部の色相と隠蔽力を有し、2) 高画質な白色画像が得られ、3) 記録感度が高く生産性の高い白色画像記録用の熱転写記録材料を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0009】

即ち、前記課題を解決するための手段は、以下の通りである。

- 1) 支持体上に少なくとも光熱変換層と画像形成層を有する熱転写記録材料であり、画像記録後の画像形成層の色相がブラックバックング上で測定した時に、 L^* が70以上であり、 a^* が-3.0以上0以下であり、 b^* が-6.0以上-3.0以下であることを特徴とする熱転写記録材料。
- 2) b^* が-6.0以上-3.0以下であることを特徴とする上記1)に記載の熱転写記録材料。
- 3) 前記画像形成層の隠蔽率が55%以上であることを特徴とする上記1)または2)に記載の熱転写記録材料。
- 4) 前記画像形成層の膜厚が $0.5\mu\text{m}$ 以上 $1.8\mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする上記1)から3)のいずれかに記載の熱転写記録材料。
- 5) 記録に用いるレーザー光の吸収波長における光熱変換層の吸光度Aと光熱変換層の厚みX(μm)の比 A/X が2.5以上3.2以下であり、Aが1.0以上2.0以下であることを特徴とする上記1)から4)のいずれかに記載の熱転写記録材料。
- 6) 前記画像形成層中に質量平均粒子径が $0.15\sim 0.32\mu\text{m}$ の酸化チタンを含有する上記1)から5)のいずれかに記載の熱転写記録材料。
- 7) 画像形成層中に蛍光増白剤を含有する上記1)から6)のいずれかに記載の熱転写記録材料。

【発明の効果】

【0010】

本発明の熱転写記録材料は、画像形成層の色相がブラックバックング上で測定した時に、 L^* a^* b^* 表色系において特定範囲制御し、画像形成層の膜厚を $0.5\mu\text{m}$ 以上 $1.8\mu\text{m}$ 以下とし、隠蔽率を55%以上とすることにより、白画像として好ましい白色度を得るとともに高画質な画像を得ることができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0011】

本熱転写記録材料は、ドット形状がシャープなので、微細文字の細線がきれよく再現できるが、これはレーザー光により発生した熱が、面方向に拡散せずに転写界面まで伝えられ、加熱部/非加熱部の界面で画像形成層がシャープに破断するためである。これを実現するため、熱転写記録材料における画像形成層の力学特性を制御し設計する。

又、シミュレーションから光熱変換層は瞬間的に約 700°C に達すると推定される。従って、一般的には光熱変換層の破壊が起こり光熱変換層の一部が画像形成層とともに画像上に転写し画像欠陥となったり、光熱変換物質として有機色素を用いた場合には色素やその分解物が画像上へと昇華転写し、記録画像の色相変化を生じさせてしまう。そのため、光熱変換層には耐熱性の高いバインダー樹脂と熱により移行しづらい有機色素を用いるとともに、吸光度と光熱変換層の層厚の比、吸光度の大きさを最適に設計し、更に画像形成層の色相、隠蔽率、層厚も最適に設計する事で、白色記録画像の最適な色相と高画質を両立する。

【0012】

また、レーザー光照射時に光熱変換層や画像形成層が高熱により変形すると、受像層に転写した画像形成層はレーザー光の副走査パターンに対応した厚みムラを生じ、そのため画像が不均一になり見かけの転写濃度が低下する。この問題は、熔融時の熱物性を適宜コントロールすることや、画像形成層の膜厚を最適な設計にすることにより、厚みムラを軽減し解決する。

【0013】

また、一般に、熱転写記録材料の塗布層が吸湿することで層の力学物性と熱物性が変化し、記録環境の湿度依存性が生じる。

この温湿度依存性を少なくするためには、光熱変換層の色素/バインダー系、および画像形成層のバインダー系を有機溶剤系にすることが好ましい。

【0014】

受像材料と熱転写記録材料は、真空密着によりドラム上に保持されることが好ましい。この真空密着は両材料の接着力制御により画像を形成しているため受像材料の受像層面と熱転写転写材料の画像形成層面のクリアランスに画像転写挙動が非常に敏感なので重要である。ゴミ等異物のきっかけで材料間のクリアランスが広がってしまうと画像欠陥や画像転写ムラが生じてしまう。

このような画像欠陥や画像転写ムラを防止するには、熱転写記録材料または受像材料に均一な凹凸をつけることで、エア-のとおりをよくし均一なクリアランスを得ることが好ましい。

凹凸をつける方法としては、一般にエンボス処理等の後処理、塗布層へのマツト剤添加があるが、製造工程簡略化、材料の経時安定化のためにマツト剤添加が好ましい。

【0015】

これまで述べたようなシャープなドツトを確実に再現するため、記録装置側も高精度な設計が要求される。具体的には特開2002-337468号公報の段落(0027)に記載のものが用いられるが、これらに限定されるものではない。

【0016】

次に、レーザーを用いた薄膜熱転写による多色画像形成の機構の概略を図1を用いて説明する。

熱転写記録材料10の画像形成層16の表面に、受像材料20を積層した画像形成用積層体30を用意する。熱転写記録材料10は、支持体12と、その上に、光熱変換層14、及び更にその上に、画像形成層16を有し、受像材料20は、支持体22と、その上に、受像層24を有し、熱転写記録材料10の画像形成層16の表面には、受像層24が接触するように積層される(図1(a))。その積層体30の熱転写記録材料10の支持体12側から、レーザー光を画像様に時系列的に照射すると、熱転写記録材料10の光熱変換層14のレーザー光被照射領域が発熱し、画像形成層16との密着力が低下する(図1(b))。その後、受像材料20と熱転写記録材料10とを剥離すると、画像形成層16のレーザー光被照射領域16'が、受像材料20の受像層24上に転写される(図1(c))。

【0017】

前記レーザー光の照射に使われるレーザーヘッドは、2本以上のレーザービ-ムを同時に照射するマルチビ-ムレーザーであることが好ましい。

光照射に用いられるレーザー光の種類、強度、ビ-ム径、パワー、走査速度等は、具体的には以下のものが用いられるが、これらに限定されるものではない。

使用されるレーザー光は、アルゴンイオンレーザー光、ヘリウムネオンレーザー光、ヘリウムカドミウムレーザー光等のガスレーザー光、YAGレーザー光等の固体レーザー光、半導体レーザー光、色素レーザー光、エキシマレーザー光等の直接的なレーザー光が利用される。あるいは、これらのレーザー光を二次高調波素子を通して、半分の波長に変換した光等も用いることができる。多色画像形成方法においては、出力パワーや変調のし易さ等を考慮すると、半導体レーザー光を用いることが好ましい。多色画像形成方法では、レーザー光は、光熱変換層上でのビ-ム径が5~50 μ m(特に6~30 μ m)の範囲となるような条件で照射することが好ましく、また走査速度は1m/秒以上(特に3m/秒以上)とすることが好ましい。

【0018】

多色画像を形成する方法としては、前述したように複数の熱転写記録材料を用いて、同一の受像材料上に多数の画像層(画像が形成された画像形成層)を繰返し重ね合せて多色画像を形成してもよく、複数の受像材料の受像層上に一旦画像を形成した後、印刷本紙等

へ再転写することにより、多色画像を形成してもよい。

【0019】

レーザー光照射を用いる熱転写記録は、レーザービームを熱に変換しその熱エネルギーを利用して顔料を含む画像形成層を受像材料に転写し、受像材料上に画像を形成し得るのであれば、転写時の顔料、色素乃至画像形成層の状態変化は、特に問わず、固体状態、軟化状態、液体状態、気体状態のいずれの状態をも包含するが、好ましくは固体乃至軟化状態である。レーザー光照射を用いる熱転写記録は、例えば、従来から知られる溶融型転写、アブレーションによる転写、昇華型転写等も包含される。

中でも前述の薄膜転写型、溶融・アブレーション型は印刷に類似した色相の画像を作成するという点で好ましい。

【0020】

また、記録装置で画像を印刷された受像材料を、最終支持体に転写する工程を行うため、通常、熱転写装置を使用する。受像材料と最終支持体を重ねて熱と圧力をかけると両者が接着し、その後、最終支持体から受像材料を引き剥がすと、画像を含んだ受像層だけが最終支持体上に残る。

【0021】

以上の装置を、製版システム上に接続することによって、カラープルーフとしての機能を発揮できるシステムが構築されることになる。システムとしては、ある製版データから出力される印刷物と限りなく近い画質のプリント物が、上記記録装置から出力される必要がある。そこで、色や網点を印刷物と近づけるためのソフトウェアが必要である。具体的なシステム接続としては例えば特開2002-337468号公報の段落(0049)に記載されるものが用いられるが、これらに限定されるものではない。

【0022】

以下に、上記システムの記録装置に好適に用いられる熱転写記録材料及び受像材料について説明する。

[熱転写記録材料]

熱転写記録材料は、支持体上に、少なくとも光熱変換層及び画像形成層を有し、更に必要に応じて、その他の層を有してなる。

【0023】

(支持体)

熱転写記録材料の支持体の材料には特に限定はなく、各種の支持体材料を目的に応じて用いることができる。具体的には特開2002-337468号公報の段落(0051)に記載にもものが用いられるがこれらに限定されるものではない。

【0024】

熱転写記録材料の支持体には、その上に設けられる光熱変換層との密着性を向上させるために、表面活性化処理及び／又は一層又は二層以上の下塗層の付設を行ってもよい。表面活性化処理の例としては、グロー放電処理、コロナ放電処理等を挙げることができる。下塗層の材料としては、支持体と光熱変換層の両表面に高い接着性を示し、かつ熱伝導性が小さく、また耐熱性に優れたものであることが好ましい。そのような下塗層の材料の例としては、スチレン、スチレンーブタジエン共重合体、ゼラチン等を挙げることができる。下塗層全体の厚さは通常0.01~2 μ mである。また、熱転写シートの光熱変換層付設側とは反対側の表面には、必要に応じて、反射防止層や帯電防止層等の各種の機能層の付設、あるいは表面処理を行うこともできる。具体的には特開2002-337468号公報の段落(0053)に記載されているバック層を用いることができるが、これらに限定されるものではない。

【0025】

(光熱変換層)

光熱変換層は、光熱変換物質、バインダー、及び必要に応じてマット剤を含有し、更に必要に応じて、その他の成分を含有する。

光熱変換物質は、照射される光エネルギーを熱エネルギーに変換する機能を有する物質

である。一般的には、レーザー光を吸収することのできる色素（顔料を含む。以下、同様である。）である。赤外線レーザーにより画像記録を行う場合は、光熱変換物質としては、赤外線吸収色素を用いるのが好ましい。前記色素の例としては、カーボンブラック等の黒色顔料、フタロシアニン、ナフタロシアニン等の可視から近赤外域に吸収を有する大環状化合物の顔料、光ディスク等の高密度レーザー記録のレーザー吸収材料として使用される有機染料（インドレニン染料等のシアニン染料、アントラキノン系染料、アズレン系色素、フタロシアニン系染料）、及びジチオールニッケル錯体等の有機金属化合物色素を挙げることができる。中でも、シアニン系色素は、赤外線領域の光に対して、高い吸光係数を示すので、光熱変換物質としてより好ましい。

光熱変換物質としては、色素以外にも、黒化銀等の粒子状の金属材料等、無機材料を用いることもできる。

【0026】

光熱変換層に含有されるバインダーとしては、たとえば特開2002-337468号公報の段落(0062)に記載されているものが好ましく、特にポリイミド樹脂やポリアミドイミド樹脂が好ましい。

【0027】

光熱変換層に含有されるマット粒子としては、たとえば特開2002-337468号公報の段落(0074)に記載されているものが好ましく、特にシリカ、シリコン樹脂粒子が好ましい。

【0028】

マット剤の粒径は、通常、 $0.3 \sim 30 \mu\text{m}$ であり、好ましくは $0.5 \sim 20 \mu\text{m}$ であり、添加量は $0.1 \sim 100 \text{mg}/\text{m}^2$ が好ましい。

【0029】

光熱変換層には、更に必要に応じて、界面活性剤、増粘剤、帯電防止剤等が添加されてもよい。

【0030】

光熱変換層は、光熱変換物質とバインダーとを溶解し、これに必要に応じてマット剤及びその他の成分を添加した塗布液を調製し、これを支持体上に塗布し、乾燥することにより設けることができる。

【0031】

光熱変換層は記録に用いるレーザー光の吸収波長における光熱変換層の吸光度 A と光熱変換層の厚み X (μm) の比 A/X が2.5以上3.2以下が好ましく、2.8以上3.1以下が更に好ましい。又、 A は1.0以上2.0以下が好ましく、1.3~1.75が更に好ましい。

該吸光度 A は、記録するに際して、使用するレーザー光のピーク波長における光熱変換層の吸光度を言い、公知の分光光度計を用いて測定を行うことができる。本発明では、(株)島津製作所製UV-分光光度計UV-240を用いた。また、上記吸光度 A は支持体込みのものから支持体単独の値を差し引いた値とする。

光熱変換層の厚みは、塗布された材料をエポキシ樹脂により包埋、その後クライオミクロトーム切削して断面をSEM観察し、層厚を読み取った。

光熱変換層の層厚 X は、 A/X の関係から $0.3 \sim 0.8 \mu\text{m}$ であるのが好ましい。

【0032】

(画像形成層)

画像形成層は、受像材料に転写されて画像を形成するための顔料を少なくとも含有し、更に、層を形成するためのバインダー、及び所望によりその他の成分を含有する。

$L^*a^*b^*$ は、CIEにより定められたCIELAB色空間のことをさす。 L^* は明るさを示し、 a^* 、 b^* は色相を表すが、白の場合は L^* が高く a^* 、 b^* が0に近いほど白さの程度が高いと言えるが、現実的に白インキとして使われる場合、 b^* が低く若干青みがかった方がむしろ好まれ、この場合は b^* が負の値となる。 $L^*a^*b^*$ の測定は、Xrite 938 (Xrite社製)により、D50²の条件でブラックバックグランドでの測定を行った

。ブラックバックリングは測定サンプルの下に黒色の物体を置きその上で測色をすることをさす。

これによりサンプルを透過した光の反射光が測色されることを防ぎ、サンプルの表面色を正確に測定することができる。ブラックバックリングには、(株)村上色彩技術研究所製 CCS-2 色彩標準板 4 Batch B を用いたが、これに限定されるわけではない。

画像形成層の色相はブラックバックリング上で測定した時に、 L^* は 70 以上が好ましく、72 以上が更に好ましい。 a^* は -3.0 以上 0 以下が好ましく、-2.0 以上 -0.5 以下が更に好ましい。 b^* は -8.0 以上 -1.0 以下が好ましく、-6.0 以上 -3.0 以下が更に好ましい。又、隠蔽率は 55% 以上であることが好ましく、58% 以上が更に好ましい。本発明という隠蔽率とは、実施例に記載の通りである。又、画像形成層の膜厚は $0.5\mu\text{m}$ 以上 $1.8\mu\text{m}$ 以下が好ましく $1.3\mu\text{m}$ 以上、 $1.7\mu\text{m}$ 以下が更に好ましい。これらの範囲外では、白色画像の品質に問題を生じ好ましくない。

【0033】

顔料は一般に有機顔料と無機顔料とに大別されるが、白色顔料としては無機顔料を使うことが出来、質量平均粒子径が $0.15\sim 0.32\mu\text{m}$ のルチル型酸化チタンが好ましく、 $0.27\sim 0.31\mu\text{m}$ のルチル型酸化チタンが更に好ましい。これよりも大きくても小さくても、必要な隠蔽力を得る為に画像形成層を厚くする必要が生じ、記録感度の低下や画質の低下をもたらす。

【0034】

画像形成層のバインダーとしては、具体的には特開 2002-337468 号公報の段落 (0085) 記載のものが用いられるがこれらに限定されるものではない。

画像形成層に用いられる蛍光増白剤とは、紫外線を吸収し、可視部短波領域 ($400\sim 450\text{nm}$) 周辺に紫青色から青緑色の蛍光を発して、黄色味を打ち消し、その白さを増大させるものである。具体的には、Ca、Ba、Mg、Zn、Cd などの酸化物、硫化物、ケイ酸塩、リン酸塩、タングステン酸塩を主成分として、Mn、Ag、Cu、Sb、Pb などの活性剤を 1~0.01% 添加した蛍光顔料、ベンゾオキサゾール系、スチルベン系、イミダゾール系、ナフタルイミド系等の有機物が挙げられる。中でもベンゾオキサゾール系の化合物、さらにはビスベンゾオキサゾールチオフェンが好ましい。

【0035】

前記画像形成層は、以下の (1) ~ (3) の成分を含有することができる。

(1) ワックス類

ワックス類としては、具体的には特開 2002-337468 号公報の段落 (0087) に記載されているものを用いるが、これらに限定されるものではない。

(2) 可塑剤

可塑剤としては、具体的には特開 2002-337468 号公報の段落 (0090) に記載されているものを用いるが、これらに限定されるものではない。

【0036】

画像形成層は、顔料と前記バインダー等とを溶解又は分散した塗布液を調製し、これを光熱変換層上 (光熱変換層上に下記感熱剥離層が設けられている場合は、該層上) に塗布し、乾燥することにより設けることができる。

【0037】

前記熱転写記録材料の光熱変換層の上には、光熱変換層で発生した熱の作用により気体を発生するか、付着水等を放出し、これにより光熱変換層と画像形成層との間の接合強度を弱める感熱材料を含む感熱剥離層を設けることができる。そのような感熱材料としては、それ自身が熱により分解若しくは変質して気体を発生する化合物 (ポリマー又は低分子化合物)、水分等の易気化性気体を相当量吸収若しくは吸着している化合物 (ポリマー又は低分子化合物) 等を用いることができる。これらは併用してもよい。

【0038】

熱により分解若しくは変質して気体を発生するポリマーの例としては、具体的には特開 2002-337468 号公報の段落 (0097) に記載されているものを用いるが、こ

れらに限定されるものではない。

【0039】

感熱剥離層の感熱材料として低分子化合物を用いる場合には、バインダーと組み合わせることが望ましい。バインダーとしては、上記のそれ自身が熱により分解若しくは変質して気体を発生するポリマーを用いることもできるが、そのような性質を持たない通常のバインダーを使用することもできる。感熱剥離層は、光熱変換層を、そのほぼ全面にわたって被覆していることが望ましく、その厚さは一般に $0.03 \sim 1 \mu\text{m}$ であり、 $0.05 \sim 0.5 \mu\text{m}$ の範囲にあることが好ましい。

【0040】

尚、前記熱転写記録材料には、独立した感熱剥離層を設ける代わりに、前記の感熱材料を光熱変換層塗布液に添加して光熱変換層を形成し、光熱変換層と感熱剥離層とを兼ねるような構成とすることもできる。

【0041】

次に前記熱転写記録材料と組み合わされて使用され得る受像材料について説明する。

[受像材料]

(層構成)

受像材料は、通常、支持体と、その上に、1以上の受像層が設けられ、所望により、支持体と受像層との間にクッション層、剥離層、及び中間層のいずれか1層又は2層以上を設けた構成である。また、支持体の受像層とは反対側の面に、バック層を有すると、搬送性の点で好ましい。

【0042】

(支持体)

支持体としては、プラスチックシート、金属シート、ガラスシート、樹脂コート紙、紙、及び各種複合体等のような通常のシート状の基材が挙げられる。具体的には特開2002-337468号公報の段落(0102)に記載のものが用いられるが、これらに限定されるものではない。

【0043】

受像材料の支持体の厚さは、通常 $10 \sim 400 \mu\text{m}$ であり、 $25 \sim 200 \mu\text{m}$ であるのが好ましい。また、支持体の表面は、受像層（あるいはクッション層）との密着性、又は熱転写記録材料の画像形成層との密着性を高めるために、コロナ放電処理、グロー放電処理等の表面処理が施されていてもよい。

【0044】

(受像層)

受像材料の表面には、画像形成層を転写し、これを固定するために、支持体上に、受像層を1層以上設けることが好ましい。受像層は具体的には特開2002-337468号公報の段落(0106)に記載されているものを用いるが、これらに限定されるものではない。

【0045】

(その他の層)

支持体と受像層との間に、クッション層を設けてもよい。クッション層を設けると、レーザー熱転写時に画像形成層と、受像層の密着性を向上させ、画質を向上させることができる。また、記録時、熱転写記録材料と受像材料の間に異物が混入しても、クッション層の変形作用により、受像層と画像形成層の空隙が小さくなり、結果として白ヌケ等の画像欠陥サイズを小さくすることもできる。更に、画像を転写形成した後、これを別に用意した印刷本紙等に転写する場合、紙凹凸表面に応じて受像表面が変形するため、受像層の転写性を向上することができ、また被転写物の光沢を低下させることによって、印刷物との近似性も向上させることができる。

【0046】

クッション層は、具体的には特開2002-337468号公報の段落(0112)に記載されているものを用いるが、これらに限定されるものではない。

【0047】

受像層とクッション層はレーザー記録の段階までは接着している必要があるが、画像を被転写体に転写するために、剥離可能に設けられていることが好ましい。剥離を容易にするためには、クッション層と受像層の間に剥離層を厚み0.1~2 μ m程度で設けることも好ましい。層厚が大きすぎるとクッション層の性能が現われ難くなるため、剥離層の種類により調整することが必要である。

剥離層は具体的には特開2002-337468号公報の段落(0114)に記載されているものを用いるが、これらに限定されるものではない。

【0048】

前記熱転写記録材料と組み合わせられる受像材料は、受像層がクッション層を兼ねた構成であってもよく、その場合は、受像材料は、支持体/クッション性受像層、あるいは支持体/下塗り層/クッション性受像層の構成であってもよい。この場合も、印刷本紙への再転写が可能のようにクッション性受像層が剥離可能に設けられていることが好ましい。この場合、印刷本紙へ再転写後の画像は光沢に優れた画像となる。

尚、クッション性受像層の厚みは5~100 μ m、好ましくは10~40 μ mである。

【0049】

また、受像材料には、支持体の受像層が設けられている面とは反対側の面に、バック層を設けると、受像材料の搬送性が良化するので好ましい。前記バック層には、界面活性剤や酸化錫微粒子等による帯電防止剤、酸化珪素、PMMA粒子等によるマット剤を添加すると、記録装置内での搬送性を良化させる点で好ましい。

前記添加剤はバック層のみならず、必要によって受像層その他の層に添加することもできる。添加剤の種類についてはその目的により一概には規定できないが、例えば、マット剤の場合、平均粒径0.5~10 μ mの粒子を層中、0.5~80%程度添加することができる。帯電防止剤としては、層の表面抵抗が23℃、50%RHの条件で $10^{12}\Omega$ 以下、より好ましくは $10^9\Omega$ 以下となるように、各種界面活性剤、導電剤の中から適宜選択して用いることができる。

【0050】

バック層には具体的には特開2002-337468号公報の段落(0119)に記載のものが用いられるがこれらに限定されるものではない。

【0051】

前記熱転写記録材料と前記受像材料は、熱転写記録材料の画像形成層と受像材料の受像層とを重ね合わせた積層体として、画像形成に利用され得る。

熱転写記録材料と受像材料との積層体は、各種の方法によって形成することができる。例えば、熱転写記録材料の画像形成層と受像材料の受像層とを重ねて、加圧加熱ローラに通すことによって容易に得ることができる。この場合の加熱温度は160℃以下、もしくは130℃以下が好ましい。

【0052】

積層体を得る別の方法として、前述した真空密着法も好適に用いられる。

【実施例】

【0053】

以下に、本発明の実施例を説明するが、本発明はこれらの実施例に何ら限定されるものではない。尚、文中で特に断りのない限り「部」は「質量部」を意味する。

—熱転写記録材料W(ホワイト)の作製—
<バック層の形成>

[バック第1層塗布液の調製]

アクリル樹脂の水分散液	2部
(ジュリマーET410、固形分20質量%、日本純薬(株)製)	
帯電防止剤(酸化スズ-酸化アンチモンの水分散物)	7.0部
(平均粒径:0.1 μ m、17質量%)	
ポリオキシエチレンフェニルエーテル	0.1部

メラミン化合物

0.3部

(スミチックスレジンM-3、住友化学工業(株)製)

蒸留水

合計が100部になるよう調製した

[バック第1層の形成]

厚さ75 μ mの2軸延伸したポリエチレンテレフタレート支持体(両面のRaは0.01 μ m)の一方の面(裏面)にコロナ処理を施し、バック第1層塗布液を乾燥層厚が0.03 μ mになるよう塗布した後180℃で30秒間乾燥して、バック第1層を形成した。

[バック第2層塗布液の調製]

ポリオレフィン

3.0部

(ケミパールS-120、27質量%、三井石油化学(株)製)

帯電防止剤(酸化スズ-酸化アンチモン水分散物)

2.0部

(平均粒径: 0.1 μ m、17質量%)

コロイダルシリカ

2.0部

(スノーテックスC、20質量%、日産化学(株)製)

エポキシ化合物

0.3部

(ディナコールEX-614B、ナガセ化成(株)製)

蒸留水

合計が100部になるよう調製した

[バック第2層の形成]

バック第1層の上にバック第2層塗布液を乾燥層厚が0.03 μ mになるよう塗布した後170℃で30秒間乾燥して、バック第2層を形成した。

【0054】

<光熱変換層の形成>

[光熱変換層用塗布液の調製]

下記の各成分をスターラーで攪拌しながら混合して、光熱変換層用塗布液を調製した。

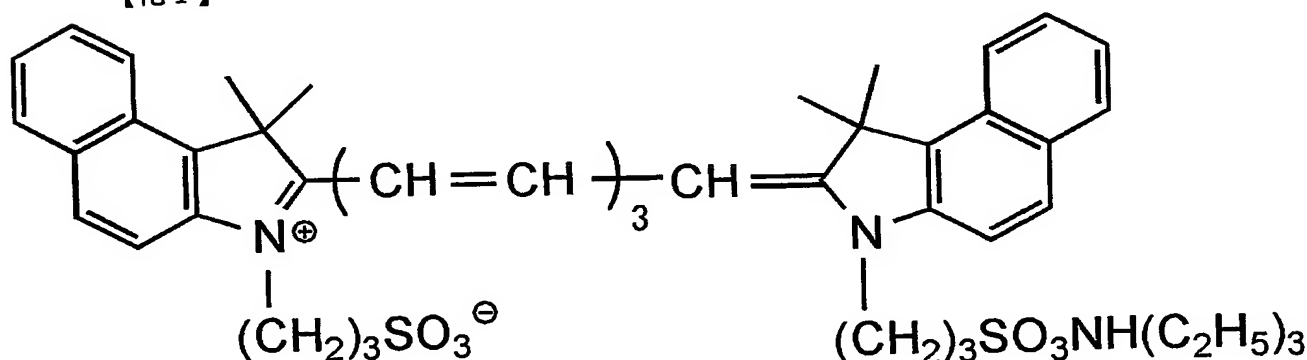
[光熱変換層用塗布液組成]

・下記構造の赤外線吸収色素

4.9部

【0055】

【化1】



【0056】

・ポリアミト・イミド樹脂(15%N-メチルピロリドン溶液)
(「バイロマックスHR-11N」、東洋紡(株)製)

179部

・1.5 μ シリコーン粒子

1.1部

(「トスパール120」、東芝シリコーン(株)製)

・ポリビニルピロリドン-スチレン共重合体

3.4部

(「アンタラ430」、ISP(株)製)

・N-メチルピロリドン(NMP)

1023部

・メチルエチルケトン

686部

・メタノール

98部

・界面活性剤

0.23部

(「メガファックF-780F」、大日本インキ化学工業社製、F系界面活性剤)

【0057】

[支持体表面への光熱変換層の形成]

厚さ75 μ mのポリエチレンテレフタレートフィルム(支持体)の一方の表面上に、上記光熱変換層用塗布液をワイヤーバーを用いて塗布した後、塗布物を120℃のオープン中で2分間乾燥して、該支持体上に光熱変換層を形成した。得られた光熱変換層の波長808nmにおける光学濃度を(株)島津製作所社製UV-分光光度計UV-240で測定したところ、OD=1.48であった。層厚は、走査型電子顕微鏡により光熱変換層の断面を観察したところ、平均で0.5 μ mであった。

【0058】

<光熱変換層表面への画像形成層の形成>

前記光熱変換層の表面に、下記ホワイト画像形成層用塗布液をワイヤーバーを用いて1分間塗布した後、塗布物を100℃のオープン中で2分間乾燥して、光熱変換層の上にホワイト画像形成層を形成した。

得られた熱転写記録材料Wの画像形成層の層厚は、1.50 μ mであった。

【0059】

[ホワイト顔料分散母液組成]

- ・ポリビニルブチラール 2.7部
- (「エスレックB BL-SH」、積水化学工業(株)製)
- ・ルチル型酸化チタン 35.0部
- (「JR805」、テイカ(株)製 質量平均粒子径0.29 μ m)
- ・分散助剤 0.35部
- (「ソルスパス20000」、アビシア(株)製)
- ・n-プロピルアルコール 62.0部

【0060】

[ホワイト画像形成層用塗布液組成]

- ・上記ホワイト顔料分散母液 1200部
- ・2,5-ビス[2-(5-tert-ブチルペンゾオキサゾリル)]チオフェン
- (Uvitex OB チバスペシアルティーケミカルズ(株)) 2.8部
- ・ワックス系化合物
- (ステアリン酸アミド「ニュートロン2」日本精化(株)製) 5.7部
- (ベヘン酸アミド「ダイヤモンドBM」日本化成(株)製) 5.7部
- (ラウリン酸アミド「ダイヤモンドY」日本化成(株)製) 5.7部
- (パルミチン酸アミド「ダイヤモンドKP」日本化成(株)製) 5.7部
- (エルカ酸アミド「ダイヤモンドL-200」日本化成(株)製) 5.7部
- (オレイン酸アミド「ダイヤモンドO-200」日本化成(株)製) 5.7部
- ・ロジン 80.0部
- (「KE-311」、荒川化学(株)製)
- (成分:樹脂酸80~97%;樹脂酸成分:アビエチン酸30~40%、ネオアビエチン酸10~20%、ジヒドロアビエチン酸14%、テトラヒドロアビエチン酸14%)
- ・界面活性剤 16.0部
- (「メガファックF-780F」、固形分30%、大日本インキ化学工業社製)
- ・n-プロピルアルコール 1600部
- ・メチルエチルケトン 580部

【0061】

-受像材料の作製-

下記の組成のクッション層用塗布液及び受像層用塗布液を調製した。

1) クッション層用塗布液

- ・塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体
- (主バインダー)

20部

- (「ソルバインCL2」、日信化学(株)製) 10部
- ・可塑剤
 - (「パラプレックスG-40」、CP. HALL. COMPANY社製) 0.5部
 - ・界面活性剤(フッ素系: 塗布助剤)
 - (「メガファックF-178K」、大日本インキ化学工業(株)製) 60部
 - ・メチルエチルケトン 10部
 - ・トルエン 3部
 - ・N, N-ジメチルホルムアミド
- 【0062】

- 2) 受像層用塗布液 8部
- ・ポリビニルブチラール
 - (「エスレックB BL-SH」、積水化学工業(株)製) 0.7部
 - ・帯電防止剤
 - (「サンスタット2012A」、三洋化成工業(株)製) 0.1部
 - ・界面活性剤
 - (「メガファックF-476」、大日本インキ化学工業(株)製) 20部
 - ・n-プロピルアルコール 20部
 - ・メタノール 50部
 - ・1-メトキシ-2-プロパノール

【0063】

試験塗布機を用いて、白色PET支持体(「ルミラー#130E58」、東レ(株)製、厚み130 μ m)上に、上記のクッション層形成用塗布液を塗布し、塗布層を乾燥し、次に受像層用塗布液を塗布し、乾燥した。乾燥後のクッション層の層厚が約20 μ m、受像層の層厚が約2 μ mとなるように塗布量を調節した。下記のレーザー光による画像記録に用いた。

【0064】

—転写画像の形成—

富士写真フィルム社製レーザー熱転写プリンター「Luxel FINALPROOF5600」を用いて前記受像材料と前記ホワイト熱転写記録材料を用い、受像材料上画像を形成した。記録は434mJ/cm²の記録エネルギーで行った。

さらに富士写真フィルム社製ラミネータFPL760Tを用いて、前記ベタ画像と受像層を透明支持体(メリネックスMX709-50 μ m厚、帝人デュボン(株)製)に再転写させた。

—色相の測定—

X-Rite測色濃度計(X-Rite社)を用いて、記録画像のベタ部のL*a*b*値を測定した。測定はブラックバックキング上でD50²の条件で行った。

色相

○: 好ましい白さを有する。

×: 視覚には黄色味を感じ好ましくない。

—隠蔽率の測定—

X-Rite測色濃度計を用いて、記録画像のベタ部について、ブラックバックキング上とホワイトバックキング上それぞれでXYZ値を測定し、ブラックバックキング上で測定したY値/ホワイトバックキング上で測定したY値の比を計算し、それを隠蔽率とした。測定はD65²の条件で行った。

隠蔽性

○: パッケージ用途を想定した時に十分な隠蔽性を有する。

×: パッケージ用途を想定した時に隠蔽性が十分ではなく、透明支持体を通して反対側が透けるため好ましくない。

—転写感度の評価—

ベタ画像を記録し、ベタ画像がスキマなく埋まるのに必要なレーザー光の照射エネルギー

ーを求めた。

【0065】

実施例 2

実施例 1 において画像形成層を下記のように変更した以外は実施例 1 と同様に熱転写記録材料を作製した。

＜画像形成層用塗布液＞

ホワイト顔料分散母液中の酸化チタンを以下のように変更した。

・ルチル型酸化チタン

35.0 部

(「KR380」、チタン工業(株)製 重量平均粒子径 0.35 μm)

＜光熱変換層表面への画像形成層の形成＞

画像形成層の層厚を 3.0 μm に調整した。

【0066】

実施例 3

実施例 1 において画像形成層の「Uvite x-OB」の添加量を 1.4 部にした以外は実施例 1 と同様に熱転写記録材料を作製した。

【0067】

実施例 4

実施例 1 において画像形成層に「Uvite x-OB」を添加しなかった以外は実施例 1 と同様に熱転写記録材料を作製した。

【0068】

実施例 5

実施例 1 において光熱変換層の赤外線吸収色素 3.3 部に変更し、層厚を 0.6 μm にした以外は実施例 1 と同様に熱転写記録材料を作製した。

光熱変換層の波長 808 nm における光学濃度 OD = 1.45 であった。

【0069】

実施例 6

実施例 1 において画像形成層の層厚を 1.5 μm に調整した変更した以外は実施例 1 と同様に熱転写記録材料を作製した。

【0070】

比較例 1

実施例 1 において光熱変換層の赤外線吸収色素を 9.7 部に変更し、層厚を 0.34 μm にした以外は実施例 1 と同様に熱転写記録材料を作製した。

光熱変換層の波長 808 nm における光学濃度 OD = 1.45 であった。

【0071】

以上の結果を下表に示す。

【0072】

【表 1】

	光熱変換層 の吸光度 A	光熱変換層の 膜厚(μm) X	A/X 比	画像形 成層厚 (μm)	L*	a*	b*	隠蔽率 (%)	転写感度 (mJ/cm^2)	色相	隠蔽性
実施例 1	1.48	0.50	3.0	1.5	76.8	-1.4	-5.0	61.0	430.0	◎	○
実施例 2	1.48	0.50	3.0	3.0	75.5	-1.3	-5.1	63.0	520.0	◎	○
実施例 3	1.48	0.50	3.0	1.5	76.0	-1.4	-2.9	62.0	430.0	○	○
実施例 4	1.48	0.50	3.0	1.5	76.0	-1.3	-2.0	61.0	430.0	○	○
実施例 5	1.45	0.60	2.4	1.5	76.2	-1.3	-6.0	61.0	600.0	◎	○
実施例 6	1.48	0.50	3.0	1.5	73.0	-1.3	-2.9	43.0	430.0	○	△
比較例 1	1.45	0.34	4.3	1.5	75.2	-2.4	1.0	61.0	400.0	×	○

【0073】

本発明により、白画像として好ましい白色度を得るとともに高画質な画像を得ることができたことが上表から理解される。

【図面の簡単な説明】

【0074】

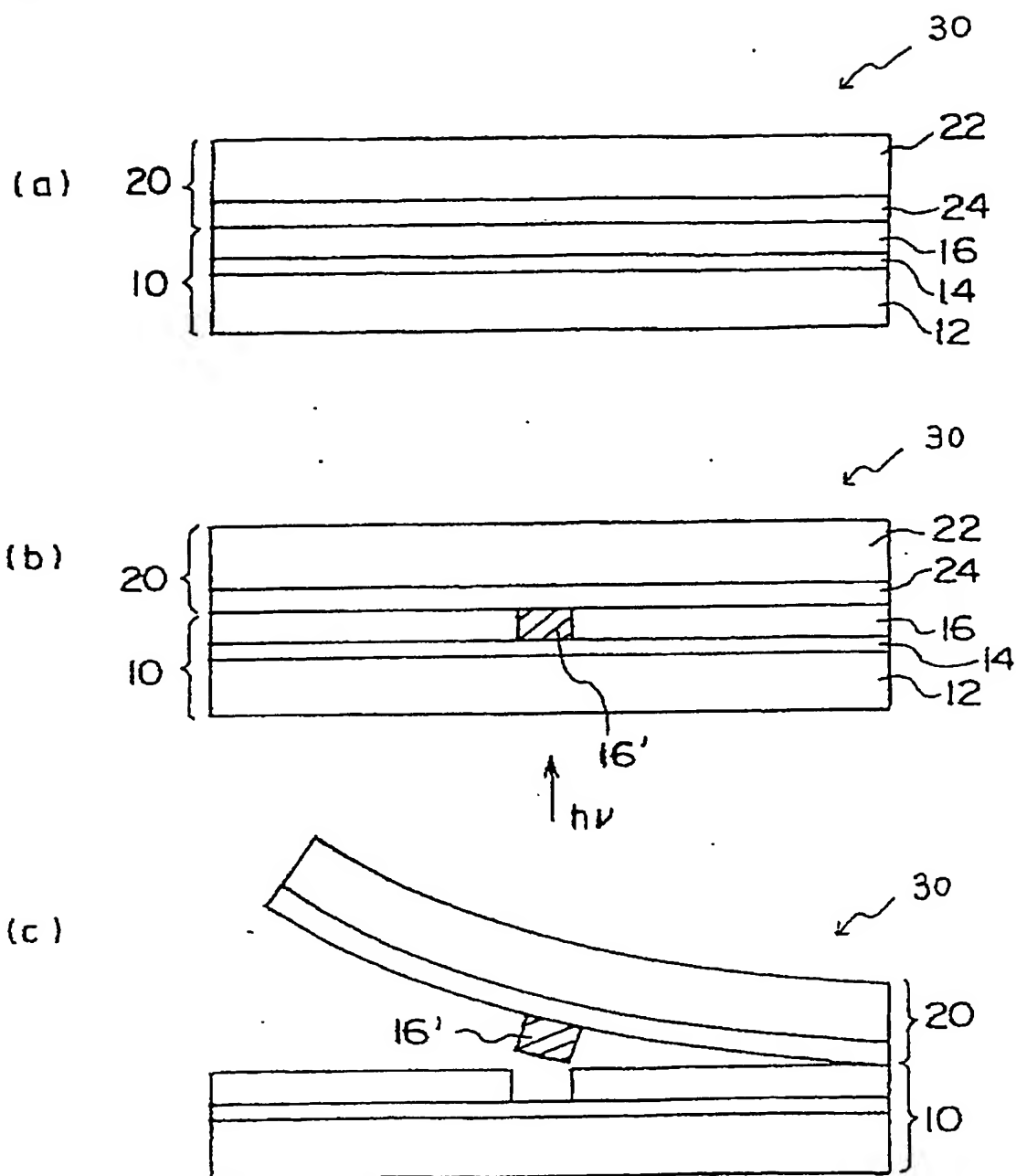
【図 1】レーザーを用いた薄膜熱転写による画像形成の機構の概略を説明する図である。

【符号の説明】

【 0 0 7 5 】

- 1 0 熱転写記録材料
- 1 2 支持体
- 1 4 光熱変換層
- 1 6 画像形成層
- 1 6' レーザー光被照射領域
- 2 0 受像材料
- 2 2 受像材料用支持体
- 2 4 受像層
- 3 0 積層体

【書類名】 図面
【図 1】



【書類名】要約書

【要約】

【課題】 好ましい白色部の色相と隠蔽力を有し、高画質な白色画像が得られ、記録感度が高く生産性の高い白色画像記録用の熱転写記録材料を提供すること。

【解決手段】 支持体上に少なくとも光熱変換層と画像形成層を有する熱転写記録材料であり、画像記録後の画像形成層の色相がブラックバックング上で測定した時に、 L^* が70以上であり、 a^* が-3.0以上0以下であり、 b^* が-8.0以上-1.0以下であることを特徴とする熱転写記録材料。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 3 - 3 3 5 4 4 9

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 5 2 0 1]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 1 4 日

[変更理由]

新規登録

住 所

神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地

氏 名

富士写真フイルム株式会社